

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-203852
(P2002-203852A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	P 2 H 0 9 6
			G 5 F 0 0 4
G 0 3 F 7/40	5 2 1	G 0 3 F 7/40	5 2 1 5 F 0 3 3
7/42		7/42	5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 2 A 5 F 0 5 8
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-627 (P2001-627)

(22) 出願日 平成13年1月5日 (2001.1.5)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 松浦 正純

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(74) 代理人 100089233

弁理士 吉田 茂明 (外2名)

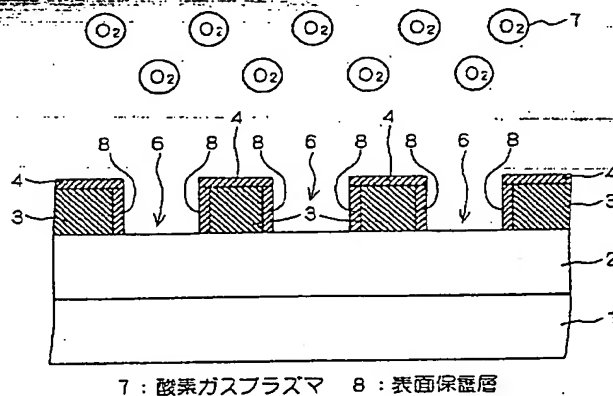
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜の形成方法及び絶縁膜

(57) 【要約】

【課題】 膜中の $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合が $\text{Si}-\text{OH}$ 結合へと変化することに伴う層間絶縁膜の誘電率の上昇を抑制し得る、絶縁膜の形成方法及び構造を得る。

【解決手段】 下地絶縁膜2上に低誘電率の第1の層間絶縁膜3を形成し、第1の層間絶縁膜3上に第2の層間絶縁膜4を形成する。次に、銅配線が形成される予定の領域の上方が開口したパターンを有するフォトレジスト5を、第2の層間絶縁膜4上に形成する。フォトレジスト5をエッチングマスクに用いて第2の層間絶縁膜4及び第1の層間絶縁膜3をエッチングすることにより、凹部6が形成される。次に、酸素ガスプラズマ7を用いたアッシング処理によって、フォトレジスト5を除去する。かかるアッシング処理は、高周波電力が300W、雰囲気圧力が30Pa、酸素流量が100sccm、基板温度が25℃のプラズマ形成条件下で実施される。



BEST AVAILABLE COPY

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合を含む絶縁膜を形成する工程と、

(b) 前記絶縁膜の主面上に、レジストを選択的に形成する工程と、

(c) 前記レジストで覆われていない部分の前記絶縁膜を除去することにより、前記絶縁膜の前記主面に凹部を形成する工程と、

(d) 前記 $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合を $\text{Si}-\text{OH}$ 結合に変化させない条件下で、ガスプラズマを用いたアッシング処理を行うことにより、前記レジストを除去する工程とを備える、絶縁膜の形成方法。

【請求項2】 前記工程 (d) の前記条件下の前記アッシング処理において、前記 $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合は $\text{Si}-\text{H}$ 結合に変化する、請求項1に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項3】 前記条件は、酸素ガスプラズマを用い、温度が 2.5°C 以下、雰囲気圧力が $4\sim 7.0\text{Pa}$ である、請求項1又は2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項4】 前記条件は、酸素ガスプラズマを用い、温度が 100°C 以下、雰囲気圧力が $4\sim 13.3\text{Pa}$ である、請求項1又は2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項5】 前記工程 (d) では、水素ガスプラズマあるいはアンモニアガスプラズマを用いて前記アッシング処理を行う、請求項1又は2に記載の絶縁膜の形成方法。

【請求項6】 $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合を含む絶縁膜と、前記絶縁膜の主面に選択的に形成された凹部と、前記凹部の内壁部分における前記絶縁膜の表面内に形成された、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を含む表面保護層とを備える絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は絶縁膜の形成方法及び構造に関し、特に、埋め込み配線構造における層間絶縁膜の形成方法及び構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 特に $0.18\mu\text{m}$ ミクロン世代以降のシステムLSIにおいては、デバイスの高速化を実現するために、デバイスの信号遅延を低減することが重要である。デバイスの信号遅延は、トランジスタにおける信号遅延と、配線における信号遅延との和で与えられるが、配線ピッチの縮小が急速に進むにつれて、トランジスタにおける信号遅延よりも、配線における信号遅延による影響が大きくなってきている。配線における信号遅延はRC積（配線抵抗×配線容量）に比例するため、配線における信号遅延を低減するためには、配線抵抗あるいは配線容量を小さくすることが必要である。そのため、一般的な絶縁膜であるシリコン酸化膜よりも比誘電率が低い絶縁膜を層間絶縁膜に用いるとともに、一般的な金属配線

2

であるアルミニウム配線よりも配線抵抗が小さい銅配線を埋め込み配線として用いることにより、配線における信号遅延を低減することが行われている。

【0003】 図13～17は、埋め込み銅配線の従来の形成方法を工程順に示す断面図である。まず図13を参照して、シリコン基板101上に、シリコン酸化膜から成る下地絶縁膜102を形成する。図13には示されていないが、シリコン基板101及び下地絶縁膜102内には、トランジスタ等の半導体素子が形成されている。例えば、シリコン基板101の上面内には、ソース・ドレイン領域が選択的に形成されており、シリコン基板101の上面上には、ゲート電極が選択的に形成されている。また、下地絶縁膜102内には、ソース・ドレイン領域に接続されたソース・ドレイン配線が選択的に形成されている。

【0004】 次に、下地絶縁膜102上に、第1の層間絶縁膜103を形成する。第1の層間絶縁膜103は、シリコン酸化膜よりも比誘電率が低い材質から成る絶縁膜である。例えば、回転塗布法によって、水素化シルセスキオキサン (Hydrogen Silsesquioxane)、メチルシルセスキオキサン (Methyl Silsesquioxane: MSQ)、ポリアリルエーテル (Poly arylether)、ベンゾシクロブテン (Benzocyclobutene)、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene)、キセロゲル (Xerogel)、エアロゲル (Aerogel) 等の膜を形成したり、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法によって、フッ素化シリコン酸化膜 (SiOF 膜)、フッ素化アモルファスカーボン (CF 膜)、パレリン (Parylene)、炭化シリコン酸化膜 (SiOC 膜) 等の膜を形成する。これらの材質の比誘電率は、およそ1.8～3.7である。

【0005】 次に、第1の層間絶縁膜103上に、第2の層間絶縁膜104を形成する。第2の層間絶縁膜104の材質は、シリコン窒化膜（比誘電率は7.4）、シリコン酸化膜（比誘電率は4.3～4.5）、シリコン炭化膜（比誘電率は4.3～4.7）等である。

【0006】 次に図14を参照して、銅配線が形成される予定の領域の上方が開口したパターンを有するフォトリソレジスト105を、写真製版法によって第2の層間絶縁膜104上に形成する。

【0007】 次に図15を参照して、フォトリソレジスト105をエッチングマスクに用いて、シリコン基板101の深さ方向にエッチングレートの高い異方性ドライエッチング法によって、第2の層間絶縁膜104及び第1の層間絶縁膜103をこの順にエッチングすることにより、下地絶縁膜102の上面を露出する。これにより、下地絶縁膜102の上面によって規定される底面と、第1の層間絶縁膜103の側壁及び第2の層間絶縁膜104の側壁によって規定される側面とを有する凹部106が形成される。

【0008】次に図16を参照して、酸素ガスプラズマ107を用いたアッシング処理によって、フォトレジスト105を除去する。かかるアッシング処理は、高周波電力が900W、雰囲気圧力が133Pa、酸素流量が2000sccm、基板温度が200℃のプラズマ形成条件下で実施される。

【0009】次に、スパッタ法によって窒化タンタル(TaN)膜(図示しない)を全面に形成した後、スパッタ法あるいはメッキ法によって、凹部106内を充填し得る膜厚で銅膜を全面に形成する。次に、図17を参照して、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 法によって、第2の層間絶縁膜104の上面が露出するまで、銅膜及び窒化タンタル膜を研磨除去する。これにより、図示されない窒化タンタル膜を介して凹部106内を充填する銅配線109を形成する。なお、窒化タンタル膜は、銅配線109中の銅原子が第1及び第2の層間絶縁膜103、104内に拉散することを防止する目的*



【0012】その結果、図16に示すように、第1の層間絶縁膜103の側壁内部に、Si-OH結合を多く含むダメージ層110が形成される。図18は、第1の層間絶縁膜103としてMSQ膜を採用した場合に、第1の層間絶縁膜103の側壁部に関して、MSQ膜の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。アッシング処理が実施された後(ガスプラズマ照射後)には、アッシング処理が実施される前(ガスプラズマ照射前)には見られなかった、Si-OH結合に起因するスペクトルが発生していることが分かる。

【0013】Si-OH結合は配向分極成分を持つため、ダメージ層110が存在する第1の層間絶縁膜103の比誘電率は、ダメージ層110が存在しない第1の層間絶縁膜103の比誘電率よりも高い。また、Si-OH結合は大気中の水分の吸着サイトとなるため、ダメージ層110の中には吸湿された水分が多量に存在しており、第1の層間絶縁膜103の比誘電率はさらに高くなっている。

【0014】図19は、フォトレジスト105を除去するためのアッシング処理を実行する前後での、第1の層間絶縁膜103の比誘電率の変化を示すグラフである。アッシング処理を実行した後(ガスプラズマ照射後)の比誘電率は、アッシング処理を実行する前(ガスプラズマ照射前)の比誘電率に比べて、48%も高くなっていることが分かる。

【0015】このように埋め込み銅配線の従来の形成方法によれば、Si-C_nH_{2n+1}結合を含む絶縁膜が第1の層間絶縁膜103として採用された場合、フォトレジスト105を除去するためのアッシング処理によって、膜中のSi-C_nH_{2n+1}結合がSi-OH結合へと多く変化し、その結果、第1の層間絶縁膜103の比誘電率が上昇して、配線容量の上昇を引き起こすという問題が

*で形成されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、埋め込み銅配線の従来の形成方法においては、フォトレジスト105を除去する工程(図16)において、雰囲気圧力が133Pa、基板温度が200℃のプラズマ形成条件下で、酸素ガスプラズマ107を用いたアッシング処理が実施されている。そのため、第1の層間絶縁膜103として、膜中にSi-C_nH_{2n+1}結合(n:自然数)を含む絶縁膜が採用された場合、例えば、Si-CH₃結合を含むMSQ膜やSiOC膜が採用された場合、下記の化学反応式(1)で表されるように、膜中のSi-CH₃結合が酸素ガスプラズマ107によって分解され、Si-OH結合へと変化する。

【0011】

【数1】

ある。

【0016】本発明はかかる問題を解決するために成されたものであり、Si-C_nH_{2n+1}結合を含む絶縁膜が層間絶縁膜として採用された埋め込み配線構造において、膜中のSi-C_nH_{2n+1}結合がSi-OH結合へと変化するに伴う層間絶縁膜の比誘電率の上昇を抑制し得る、絶縁膜の形成方法及び構造を得ることを目的とするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】この発明のうち請求項1に記載の絶縁膜の形成方法は、(a) Si-C_nH_{2n+1}結合を含む絶縁膜を形成する工程と、(b) 絶縁膜の主面上に、レジストを選択的に形成する工程と、(c) レジストで覆われていない部分の絶縁膜を除去することにより、絶縁膜の主面内に凹部を形成する工程と、(d) Si-C_nH_{2n+1}結合をSi-OH結合に変化させない条件下で、ガスプラズマを用いたアッシング処理を行うことによって、レジストを除去する工程とを備えるものである。

【0018】また、この発明のうち請求項2に記載の絶縁膜の形成方法は、請求項1に記載の絶縁膜の形成方法であって、工程(d)の条件下のアッシング処理において、Si-C_nH_{2n+1}結合はSi-H結合に変化することを特徴とするものである。

【0019】また、この発明のうち請求項3に記載の絶縁膜の形成方法は、請求項1又は2に記載の絶縁膜の形成方法であって、条件は、酸素ガスプラズマを用い、温度が25℃以下、雰囲気圧力が4~70Paであることを特徴とするものである。

【0020】また、この発明のうち請求項4に記載の絶縁膜の形成方法は、請求項1又は2に記載の絶縁膜の形成方法であって、条件は、酸素ガスプラズマを用い、温

度が100℃以下、雰囲気圧力が4～13.3Paであることを特徴とするものである。

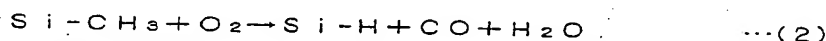
【0021】また、この発明のうち請求項5に記載の絶縁膜の形成方法は、請求項1又は2に記載の絶縁膜の形成方法であって、工程(d)では、水素ガスプラズマあるいはアンモニアガスプラズマを用いてアッシング処理を行うことを特徴とするものである。

【0022】また、この発明のうち請求項6に記載の絶縁膜は、 $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合を含む絶縁膜と、絶縁膜の主面内に選択的に形成された凹部と、凹部の内壁部分における絶縁膜の表面内に形成された、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を含む表面保護層とを備えるものである。

【0023】

【発明の実施の形態】実施の形態1. 図1～5は、本発明の実施の形態1に係る、埋め込み銅配線の形成方法を工程順に示す断面図である。まず図1を参照して、シリコン基板1上に、シリコン酸化膜から成る下地絶縁膜2を形成する。図1には示されていないが、シリコン基板1及び下地絶縁膜2内には、トランジスタ等の半導体素子が形成されている。例えば、シリコン基板1の上面内には、ソース・ドレイン領域が選択的に形成されており、シリコン基板1の上面上には、ゲート電極が選択的に形成されている。また、下地絶縁膜2内には、ソース・ドレイン領域に接続されたソース・ドレイン配線が選択的に形成されている。

【0024】次に、下地絶縁膜2上に、第1の層間絶縁膜3を形成する。但し、第1の層間絶縁膜3は、下地絶縁膜2上に形成するのではなく、半導体素子が形成されたシリコン基板1上に直接形成してもよい。第1の層間絶縁膜3は、一般的な絶縁膜であるシリコン酸化膜よりも比誘電率が低い材質から成る絶縁膜である。第1の層間絶縁膜3としては、例えば、回転塗布法によって形成された、水素化シルセスキオキサン、メチルシルセスキオキサン(MSQ)、ポリアリルエーテル、ベンゾシクロブテン、ポリテトラフロロエチレン、キセロゲル、エアロゲル等の絶縁膜や、CVD法によって形成された、 SiOF 膜、 CF 膜、パレリン、 SiOC 膜等の絶縁膜を採用することができる。本実施の形態1では、第1の層間絶縁膜3として、膜中に $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合を含む絶縁膜(本実施の形態ではMSQ膜とする)が採用されている。



【0030】 $\text{Si}-\text{OH}$ 結合とは異なり、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合は配向分極成分を持たず、また、大気中の水分の吸着サイトともならない。従って、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を含む表面保護層8が第1の層間絶縁膜3の側壁内部に形成されたとしても、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合に起因して第1の層間絶縁膜3の比誘電率が高くなることはない。

【0031】図7は、フォトリジスト5を除去するためのアッシング処理を実施する前後で、第1の層間絶縁膜

*【0025】次に、第1の層間絶縁膜3上に、第2の層間絶縁膜4を形成する。第2の層間絶縁膜4の材質は、シリコン窒化膜、シリコン酸化膜、シリコン炭化膜等である。但し、第2の層間絶縁膜4は必ずしも形成する必要はない。

【0026】次に図2を参照して、銅配線が形成される予定の領域の上方が開口したパターンを有するフォトリジスト5を、写真製版法によって第2の層間絶縁膜4上に形成する。第2の層間絶縁膜4が形成されていない場合、フォトリジスト5は第1の層間絶縁膜3上に形成されることになる。

【0027】次に図3を参照して、フォトリジスト5をエッチングマスクに用いて、シリコン基板1の深さ方向にエッチングレートの高い異方性ドライエッチング法によって、第2の層間絶縁膜4及び第1の層間絶縁膜3をこの順にエッチングすることにより、下地絶縁膜2の上面を露出する。これにより、下地絶縁膜2の上面によって規定される底面と、第1の層間絶縁膜3の側壁及び第2の層間絶縁膜4の側壁によって規定される内壁とを有する凹部6が形成される。

【0028】次に図4を参照して、酸素ガスプラズマ7を用いたアッシング処理によって、フォトリジスト5を除去する。かかるアッシング処理は、高周波電力が300W、雰囲気圧力が30Pa、酸素流量が100sccm、基板温度が25℃のプラズマ形成条件下で実施される。かかる条件下でアッシング処理を実施した場合、図4に示すように、第1の層間絶縁膜3の側壁内部には、表面保護層8が形成される。図6は、第1の層間絶縁膜3の側壁部に関して、MSQ膜の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。アッシング処理が実施された後(即ち、第1の層間絶縁膜3に酸素ガスプラズマ7が照射された後)には、アッシング処理が実施される前(即ち、第1の層間絶縁膜3に酸素ガスプラズマ7が照射される前)には見られなかった、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合に起因するスペクトルが発生していることが分かる。これは、下記の化学反応式(2)で表されるように、MSQ膜中の $\text{Si}-\text{CH}_3$ 結合が酸素ガスプラズマ7によって分解され、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合へと変化したためと考えられる。

【0029】

【数2】

3の比誘電率の変化を示すグラフである。アッシング処理が実施される前の比誘電率と比較した場合の、アッシング処理が実施された後の比誘電率の上昇は、14%(従来技術に関する図1.9では48%)に抑制されることが分かる。

【0032】次に、スパッタ法によって窒化タンタル膜(図示しない)を全面に形成した後、スパッタ法あるいはメッキ法によって、凹部6内を充填し得る膜厚で銅膜

7

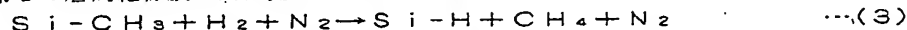
を全面に形成する。次に、図5を参照して、CMP法によって、第2の層間絶縁膜4の上面が露出するまで、銅膜及び窒化タンタル膜を研磨除去する。これにより、図示されない窒化タンタル膜を介して凹部6内を充填する銅配線9を形成する。なお、窒化タンタル膜は、銅配線9中の銅原子が第1及び第2の層間絶縁膜3、4内に拡散することを防止する目的で形成されている。

【0033】フォトレジスト5を除去するためのアッシング処理によってSi-OH結合ではなくSi-H結合が得られる条件については、下記のように設定される。

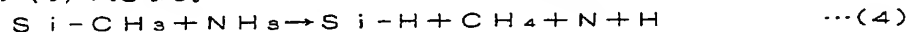
【0034】図8は、雰囲気圧力を様々に変化させて、酸素ガスプラズマ7を照射した後に第1の層間絶縁膜3内に発生したSi-H結合の量を測定した結果を示すグラフである。ここで、縦軸のSi-H量は、赤外吸収スペクトルの、Si-H結合に起因する吸収の面積値で示されている。図8のグラフから分かるように、雰囲気圧力が上昇するほどSi-H量は減少し、例えば基板温度が25℃の場合は、70Paを越えるとSi-H結合はほとんど発生しない。また、雰囲気圧力が低下するほどSi-OH量は減少し、例えば基板温度が25℃の場合は、70Pa以下になるとSi-OH結合はほとんど発生しない。従って、酸素ガスプラズマ7を照射した後に第1の層間絶縁膜3中にSi-OH結合ではなくSi-H結合を発生させるためには、例えば基板温度が25℃の場合、雰囲気圧力の上限値を70Paに設定すればよい。但し、雰囲気圧力が4Pa未満では安定な酸素ガスプラズマ7を得ることが困難となるため、雰囲気圧力の下限値は4Paに設定する必要がある。

【0035】また、図8のグラフに示すように、基板温度が100℃の場合は、雰囲気圧力が4Pa及び13.3Paのいずれの場合も、層間絶縁膜3中にSi-OH結合は検出されず、しかもSi-H結合が発生していることが確認された。従って、基板温度が100℃の場合は、雰囲気圧力が少なくとも4～13.3Paの範囲内では、本発明の効果が得られると考えられる。

【0036】図9は、雰囲気圧力を106Paに設定し、基板温度を様々に変化させて、酸素ガスプラズマ7を照射した後に第1の層間絶縁膜3内に発生したSi-



【0041】また、アンモニアガスを用いた場合の化学反応式は、下記の(4)式となる。



【0043】(3)式及び(4)式によると、いずれの場合も、Si-CH₃結合が分解されて、Si-H結合が発生していることが分かる。従って、上記実施の形態1と同様に、Si-OH結合を含まずにSi-H結合を含む表面保護層8を形成することができる。なお、窒素と水素との混合ガスを用いる場合において、窒素ガスは安全面から窒素ガスに混合されているものであり、Si-H結合を発生させるという観点からは、窒素ガスは必

8

*OH結合の量を測定した結果を示すグラフである。ここで、縦軸のSi-OH量は、赤外吸収スペクトルの、Si-OH結合に起因する吸収の面積値で示されている。図9のグラフによると、基板温度が下がるほどSi-OH結合の量が減少すること、即ち、雰囲気圧力の条件次第ではSi-H結合が発生しやすいことが分かる。

【0037】従って、図8、9のグラフによると、フォトレジスト5を除去するためのアッシング処理によってSi-H結合を得るための条件は、基板温度が25℃以下の場合は雰囲気圧力が4～70Pa、基板温度が100℃以下の場合は雰囲気圧力が4～13.3Paであり、しかもこの条件下ではSi-OH結合が発生しないことが分かる。

【0038】このように、本実施の形態1に係る埋め込み銅配線の形成方法によれば、フォトレジスト5を除去するためのアッシング処理を、酸素ガスプラズマを用いて、基板温度が25℃以下の場合は雰囲気圧力が4～70Pa、基板温度が100℃以下の場合は雰囲気圧力が4～13.3Paの条件下で実施する。これにより、凹部6の内壁部分における第1の層間絶縁膜3の表面内に、Si-H結合を含むもののSi-OH結合を含まない表面保護層8を形成することができる。その結果、第1の層間絶縁膜3の比誘電率の上昇を抑制することができる。

【0039】実施の形態2. 図10、11は、本発明の実施の形態2に係る、埋め込み銅配線の形成方法の一工程を示す断面図である。上記実施の形態1では、フォトレジスト5を除去するためのアッシング処理において酸素ガスプラズマを用いたが(図4)、酸素ガスの代わりには図10に示すように窒素と水素との混合ガス、あるいは図11に示すようにアンモニアガスを用いてもよい。本実施の形態2に係る埋め込み銅配線の形成方法のその他の工程は、上記実施の形態1における工程と同様である。窒素と水素との混合ガスを用いた場合の化学反応式は、下記の(3)式となる。

【0040】

【数3】

ずしも必要ではない。

【0044】このように本実施の形態2に係る埋め込み銅配線の形成方法によると、窒素と水素との混合ガス、あるいはアンモニアガスを用いることにより、凹部6の内壁部分における第1の層間絶縁膜3の表面内に、Si-OH結合ではなくSi-H結合を含む表面保護層8を形成することができる。従って、第1の層間絶縁膜3の比誘電率が上昇することを回避することができる。

【0045】実施の形態3、上記実施の形態1、2に係る埋め込み銅配線の形成方法によれば、図3に示したエッチング工程において、下地絶縁膜2の上面によって規定される底面を有する凹部6を形成した。このとき、下地絶縁膜2の上面が露出する前にエッチングを停止することにより、第1の層間絶縁膜3によって規定される底面を有する凹部6を形成してもよい。

【0046】次に、酸素ガスプラズマを用いたアッシング処理によって（実施の形態1）、あるいは、窒素と水素との混合ガス又はアンモニアガスを用いたアッシング処理によって（実施の形態2）、フォトレジスト5を除去する。アッシング処理を実施する際の条件は、上記実施の形態1、2と同様である。その後、上記実施の形態1、2と同様に、窒化タンタル膜を形成した後、窒化タンタル膜を介して凹部6内を充填する銅配線9を形成する。図12は、本実施の形態3に係る埋め込み銅配線の形成方法によって形成された構造を示す断面図である。

【0047】このように本実施の形態3に係る埋め込み銅配線の形成方法によれば、凹部6の内壁部分（即ち、側面部分及び底面部分）における第1の層間絶縁膜3の表面内に、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を含むものの $\text{Si}-\text{OH}$ 結合を含まない表面保護層8を形成することができる。その結果、第1の層間絶縁膜3の比誘電率が上昇することを回避することができる。

【0048】

【発明の効果】この発明のうち請求項1、2に係るものによれば、工程（d）におけるアッシング処理において、凹部の内壁部分における絶縁膜の表面内に含まれている $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合は $\text{Si}-\text{OH}$ 結合に変化しないため、絶縁膜の比誘電率が上昇することを抑制することができる。

【0049】また、この発明のうち請求項3、4に係るものによれば、絶縁膜内に含まれている $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合を、適切に $\text{Si}-\text{H}$ 結合へと変化させることができる。

【0050】また、この発明のうち請求項5に係るものによれば、絶縁膜内に含まれている $\text{Si}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 結合が $\text{Si}-\text{OH}$ 結合へと変化することを回避でき、 $\text{Si}-\text{OH}$ 結合に起因して絶縁膜の比誘電率が上昇することを抑制することができる。

【0051】また、この発明のうち請求項6に係るものによれば、表面保護層内には $\text{Si}-\text{H}$ 結合が存在する。従って、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を含む表面保護層ではなく $\text{Si}-\text{OH}$ 結合を含む層が表面に形成されている絶縁膜と比較すると、比誘電率が上昇することを抑制又は回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係る、埋め込み銅配線の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図2】 本発明の実施の形態1に係る、埋め込み銅配線の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図3】 本発明の実施の形態1に係る、埋め込み銅配線の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図4】 本発明の実施の形態1に係る、埋め込み銅配線の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図5】 本発明の実施の形態1に係る、埋め込み銅配線の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図6】 第1の層間絶縁膜の側壁部に関して、MSQ膜の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図7】 アッシング処理を実施する前後で、第1の層間絶縁膜の誘電率の変化を示すグラフである。

【図8】 雰囲気圧力を様々に変化させて、酸素ガスプラズマを照射した後に第1の層間絶縁膜内に発生した $\text{Si}-\text{H}$ 結合の量を測定した結果を示すグラフである。

【図9】 基板温度を様々に変化させて、酸素ガスプラズマを照射した後に第1の層間絶縁膜内に発生した $\text{Si}-\text{OH}$ 結合の量を測定した結果を示すグラフである。

【図10】 本発明の実施の形態2に係る、埋め込み銅配線の形成方法の一工程を示す断面図である。

【図11】 本発明の実施の形態2に係る、埋め込み銅配線の形成方法の一工程を示す断面図である。

【図12】 本発明の実施の形態3に係る埋め込み銅配線の形成方法によって形成された構造を示す断面図である。

【図13】 埋め込み銅配線の従来の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図14】 埋め込み銅配線の従来の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図15】 埋め込み銅配線の従来の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図16】 埋め込み銅配線の従来の形成方法を工程順に示す断面図である。

【図17】 埋め込み銅配線の従来の形成方法を工程順に示す断面図である。

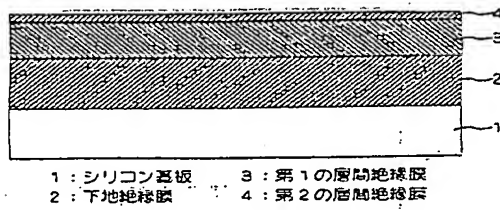
【図18】 第1の層間絶縁膜の側壁部に関して、MSQ膜の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

【図19】 アッシング処理を実行する前後での、第1の層間絶縁膜の誘電率の変化を示すグラフである。

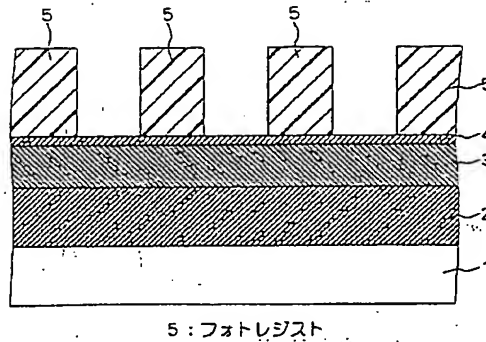
【符号の説明】

1 シリコン基板、2 下地絶縁膜、3 第1の層間絶縁膜、4 第2の層間絶縁膜、5 フォトレジスト、6 凹部、7 酸素ガスプラズマ、8 表面保護層、9 銅配線。

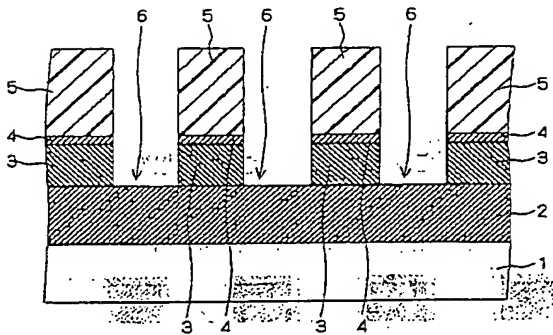
【図1】



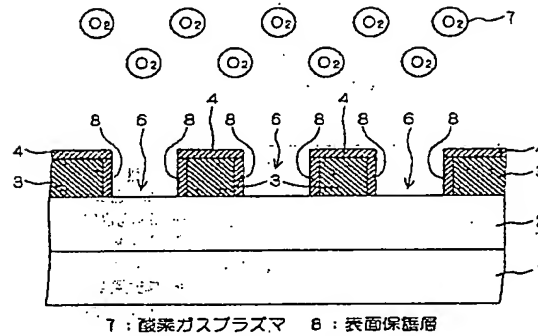
【図2】



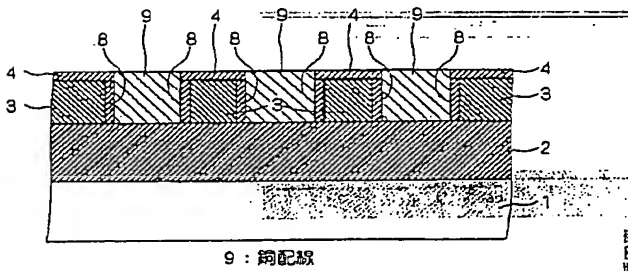
【図3】



【図4】



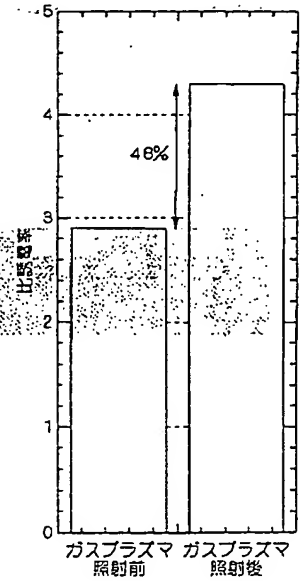
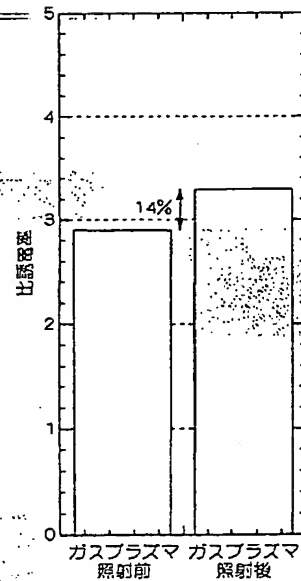
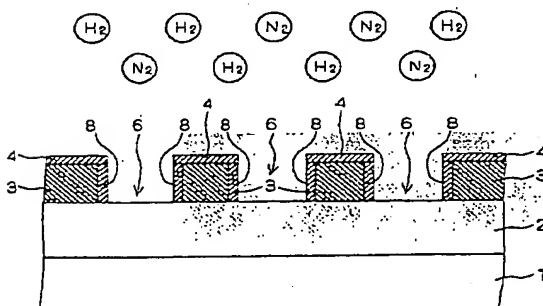
【図5】



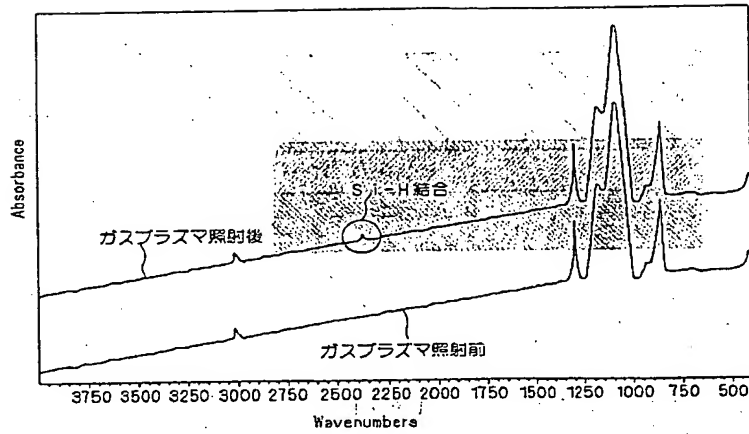
【図7】

【図19】

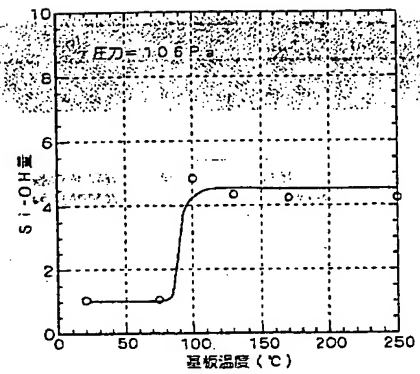
【図10】



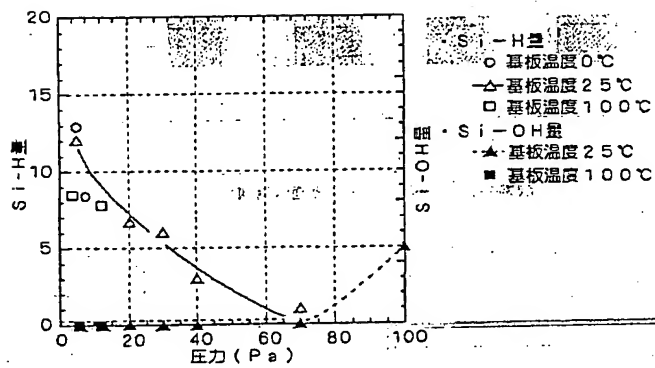
【図6】



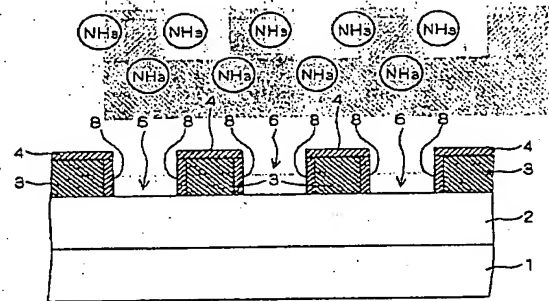
【図9】



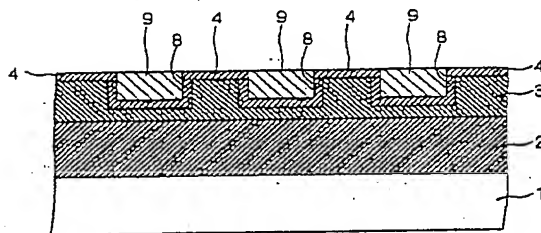
【図8】



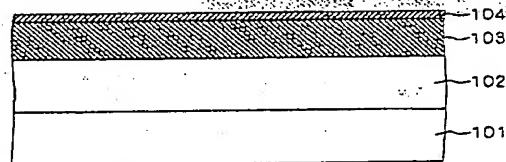
【図11】



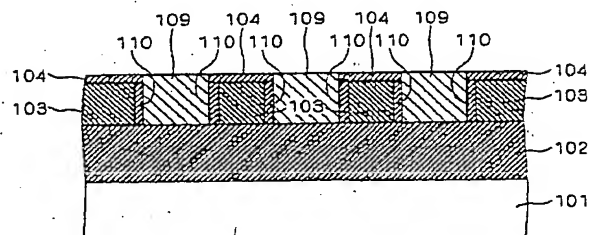
【図12】



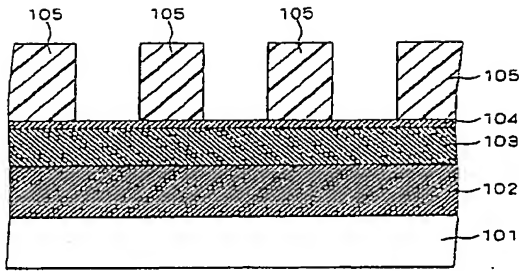
【図13】



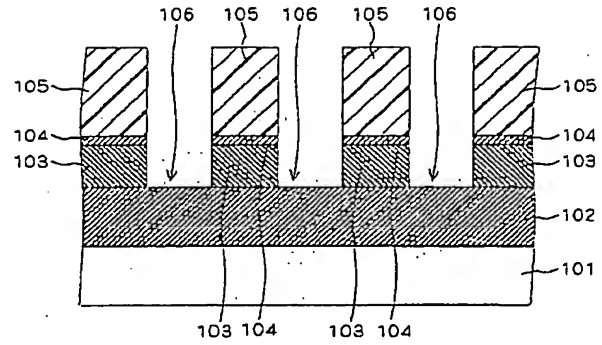
【図17】



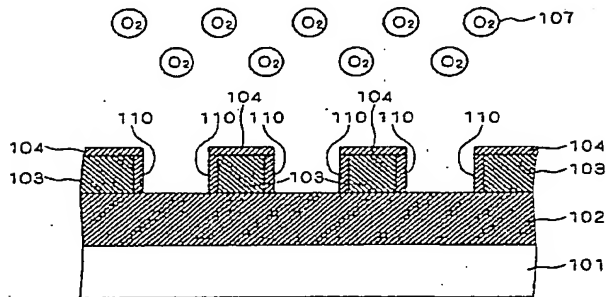
【図14】



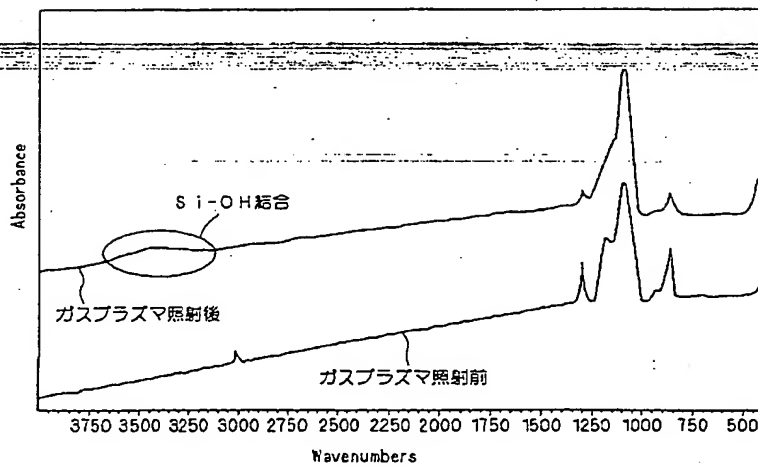
【図15】



【図16】



【図18】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

H01L 21/3065
21/3205

識別記号

F I

H01L 21/302
21/88

テーマコード(参考)

H
B

21/768

21/90

P

Fターム(参考) 2H096 CA05 HA23 HA24
5F004 BD01 CA02 CA03 CA04 DA25
DA26 DB00 DB26
5F033 HH11 HH32 MM01 MM12 PP15
PP27 QQ09 QQ10 QQ16 QQ48
RR01 RR04 RR06 RR11 RR22
RR23 RR24 SS11 SS21 TT01
TT04 XX24 XX27
5F046 AA20 MA12
5F058 BA20 BC20 BF46 BH16 BJ02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)